

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16.03.98

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 1月30日

REC'D 30 MAR 1998

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第016533号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

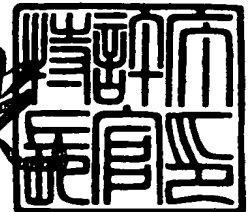
ダイキン工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 2月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3010843

【書類名】 特許願

【整理番号】 154472

【提出日】 平成 9年 1月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06M 15/00

【発明の名称】 新規組成物および処理剤

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 山名 雅之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 山本 育男

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 久保田 浩治

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター
 ビル

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

 【代表者】 井上 礼之

【代理人】

 【識別番号】 100062144

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規組成物および処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有し、かつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する単量体から誘導された構成単位、

を有する共重合体、

(B) 必要により存在する造膜助剤
からなる組成物。

【請求項2】 ウレタン結合を有しない構成単位(I)を形成する単量体は、一般式：



[式中、R_fは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R¹は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、-SO₂N(R³)R⁴-基または-CH₂CH(OR⁵)CH₂-基(但し、R³は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R⁴は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R⁵は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

R²は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位(I)を形成する単量体は、

(I-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、

(I-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基ま

たはアミノ基を有する化合物、

(I-c) フルオロアルキル基を有しかつ1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる単量体である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 構成単位(II)を形成する単量体は、

(II-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、および

(II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、

(II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または

(II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる単量体である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 構成単位(III)を形成する単量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が50℃以下の単量体である請求項1記載の組成物。

【請求項6】 造膜助剤(B)の溶解度パラメーター(s_p)値が6~14である請求項1記載の組成物。

【請求項7】 造膜助剤(B)は、アルコール、グリコールエーテル、直鎖状または環状シリコン、エステル、ジエステル、ケトン、エーテルである請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 ノニオン性、カチオン性またはアニオン性の乳化剤の存在下に、水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項1記載の組成物。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の組成物からなる処理剤。

【請求項10】 エアゾールの形態である請求項9に記載の処理剤。

【請求項11】 請求項9または10に記載の処理剤で処理された繊維製品

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規組成物およびそれからなる処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、種々の撥水撥油剤が提案されている。

特公昭63-67511号公報はブロック化されたフルオロアルキル基を有する枝セグメントとジエン系共重合体からなる幹セグメントが結合してなるポリマーを開示しており、また、特開昭58-71977号公報はフルオロアルキル基を有する単量体と架橋性単量体を必須成分とする共重合体について低温造膜性に優れた撥水撥油性を開示しているが、いずれも室温造膜性は不十分である。

【0003】

また、USP5350795はフルオロアクリレート／ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート／ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートからなる共重合体とRf含有ポリアルコキシポリウレタンで処理する室温造膜性に優れた撥水撥油剤を開示しているが、室温乾燥後の撥水性が不十分である。

従来の撥水撥油剤は100℃以上の加熱造膜により高度な撥水撥油性を与えていたが、室温での造膜性が乏しく、加熱造膜無しでは十分な撥水撥油性能が得られなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、室温（25℃）での造膜性に優れ、熱処理工程を必要とすることなく、良好な撥水撥油性を与える組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(A) (I) ウレタンまたはウレア結合を要すれば有していてもよく、フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構

成単位、

(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を2つ以上有し、かつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位、

(III) その単独重合体が50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する単量体から誘導された構成単位、

を有する共重合体、

(B) 必要により存在する造膜助剤

からなる組成物を提供する。

本発明の組成物は、処理剤、特に撥水撥油剤として好適である。

【0006】

構成単位(I)において、フルオロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

構成単位(I)はフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導された構成単位であることが好ましい。構成単位(I)を形成する単量体は、一般式：



[式中、Rfは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

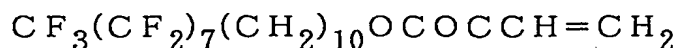
R¹は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、-SO₂N(R³)R⁴-基または-CH₂CH(OR⁵)CH₂-基(但し、R³は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R⁴は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R⁵は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

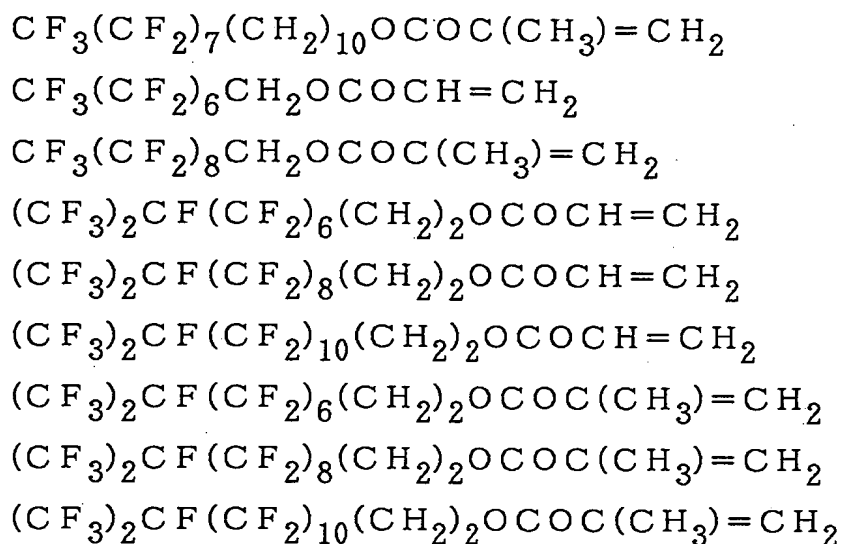
R²は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものであることが好ましい。

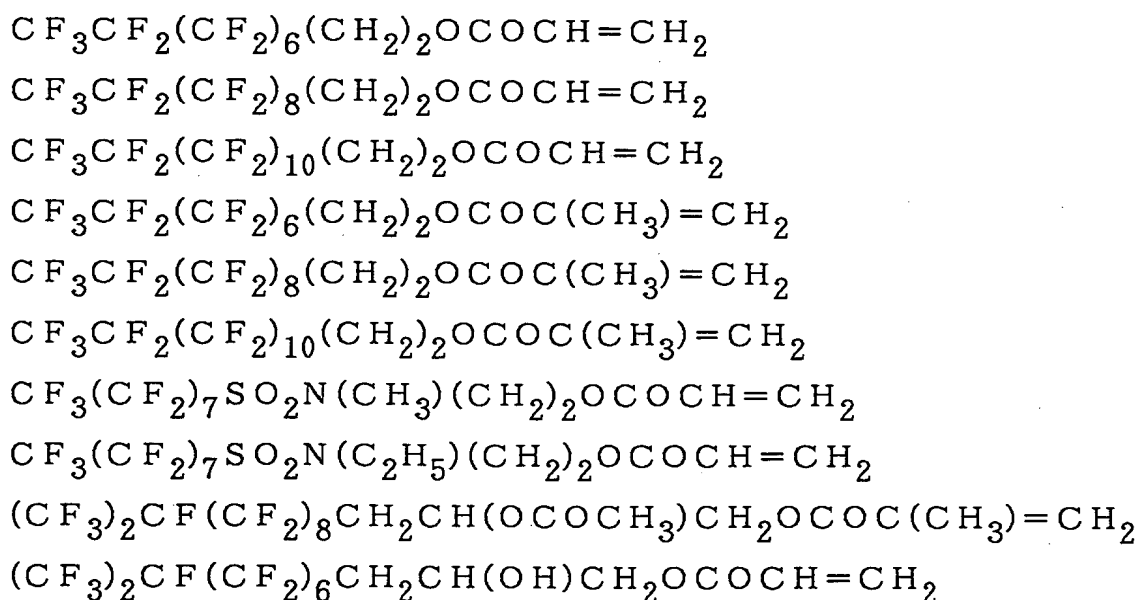
【0007】

フルオロアルキル基を有する単量体(I)の例としては、以下のものが挙げられる。





【0008】



で示されるが、これらに限定されるものではない。

【0009】

ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単量体 (I) は、一般式：



[式中、 Rf^1 は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、 X^1 は $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ であり、 R^1 はアルキレン基、 R^2 は水素原子、または低級アルキル基、 Q^1 はアルキレン基であり、

A^1 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^2)-$ であり、 R^2 は水素原子または低級アルキル基であり、

Y^1 は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、

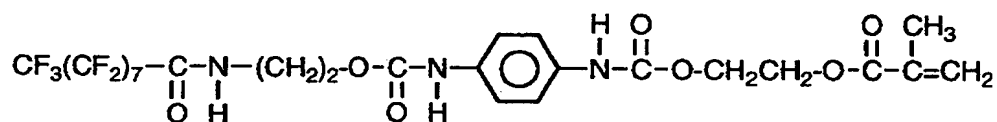
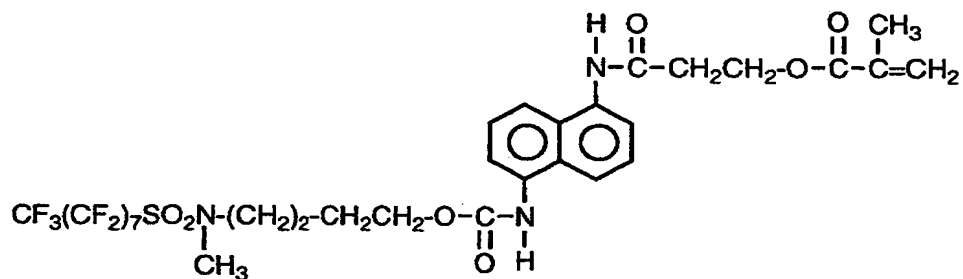
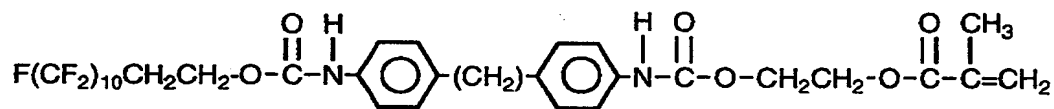
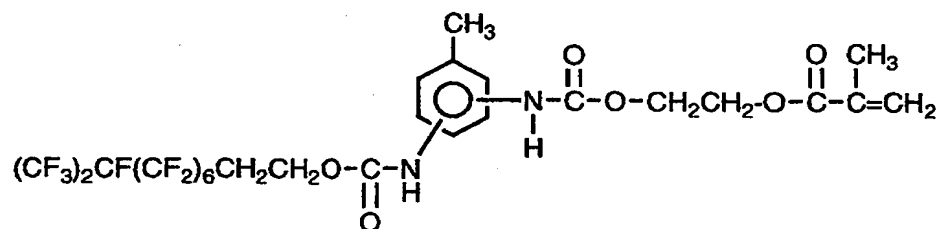
A^2 は2～9個の炭素原子を有しかつ1つ以上の酸素原子を含むことができる2価の有機基であり、

R^3 は水素原子またはメチル基を表す。]

で示されるものであってよい。

ウレタンまたはウレア結合およびフルオロアルキル基を有する単量体 (I) の具体例は、次のとおりである。

【化1】



【0010】

ウレタンまたはウレア結合を有し、フルオロアルキル基を有する構成単位(I)

を形成する単量体は、

(I-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、

(I-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、

(I-c) フルオロアルキル基を有しかつ1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる単量体、あるいは、

イソシアネート基を1つ有し、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する化合物と化合物(I-c)とを反応させることによって得られる単量体であってよい。

【0011】

フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体(II)は、

(II-a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、および

(II-b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物と、

(II-c-1) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有し、かつポリオキシアルキレン鎖またはポリシロキサン鎖を有する化合物、または

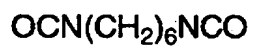
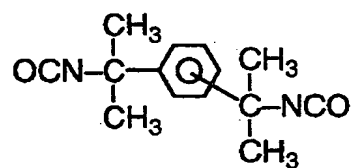
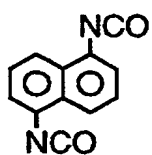
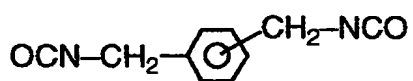
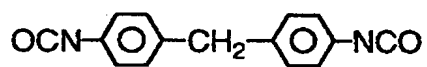
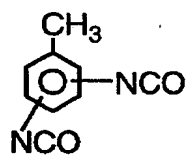
(II-c-2) 少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる単量体、あるいは、

イソシアネート基を1つ有し、炭素-炭素二重結合を少なくとも1つ有する化合物と化合物(II-c-1)または(II-c-2)とを反応させることによって得られる単量体であってよい。

化合物(II-a)の例は、以下のとおりである。

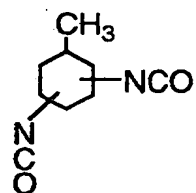
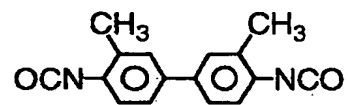
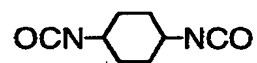
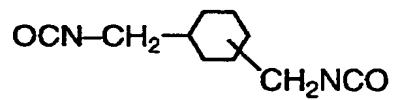
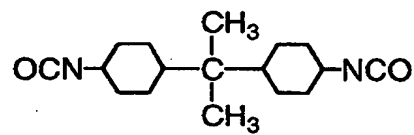
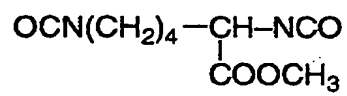
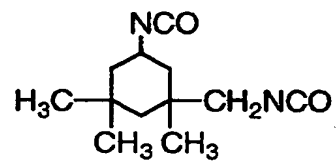
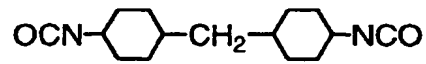
【0012】

【化2】



【0013】

【化3】



【0014】

化合物 (II-a) は好ましくはジイソシアネートである。しかし、トリイソシアネートおよびポリイソシアネートも反応に使用できる。

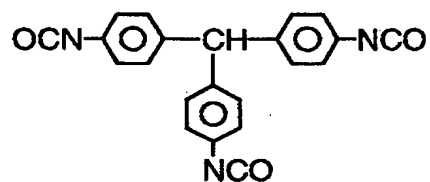
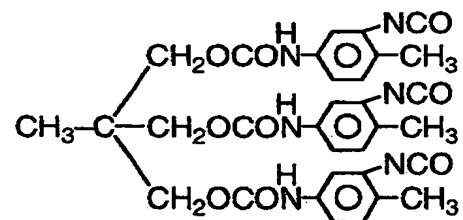
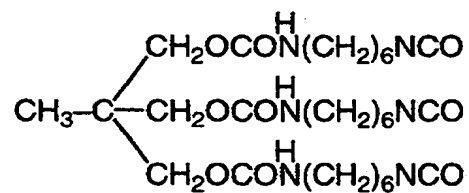
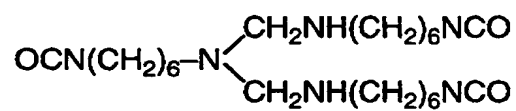
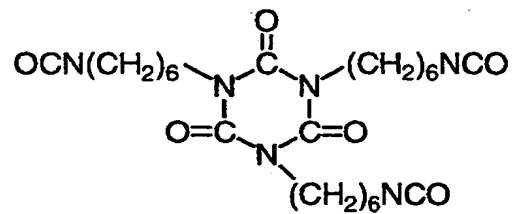
たとえば、ジイソシアネートの3量体、ポリメリックMDI (ジフェニルメタジイソシアネート)、更には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコールとジイソシアネートのアダクト体も反応に使用できる。

【0015】

トリイソシアネートおよびポリイソシアネートの例は、以下のとおりである。

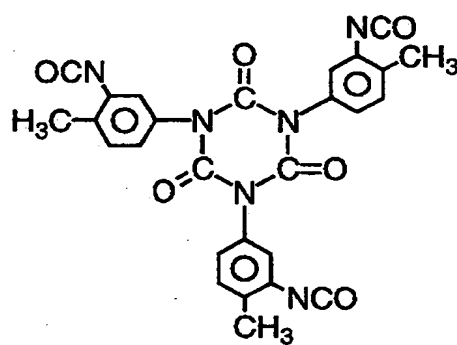
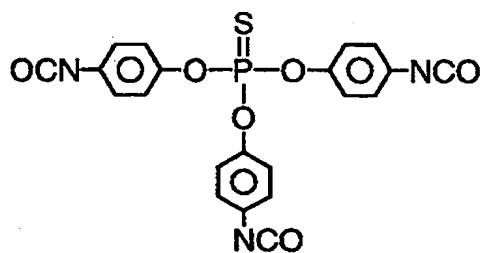
【0016】

【化4】



【0017】

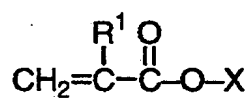
【化5】



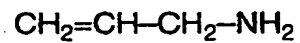
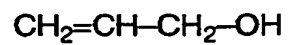
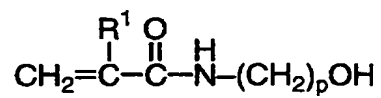
【0018】

化合物 (II-b) は、例えば、式：

【化6】



【化7】

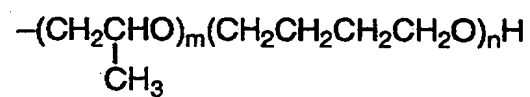
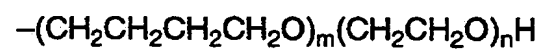
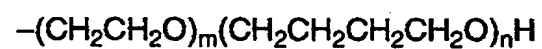
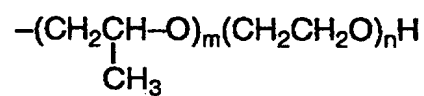
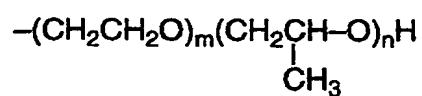
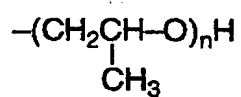
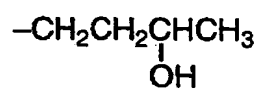
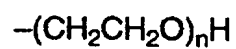
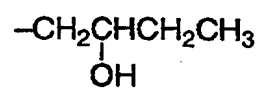
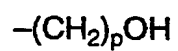
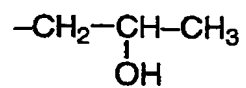


で示される化合物であってよい。

【0019】

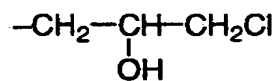
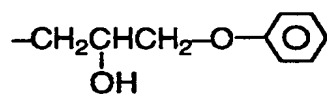
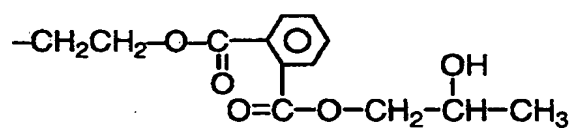
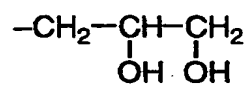
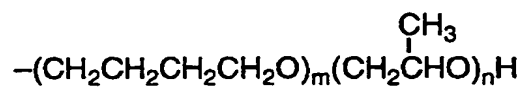
式中、 R^1 は水素原子またはメチル基である。Xは次の通りである。

【化8】



【0020】

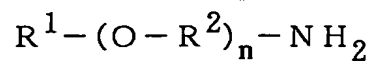
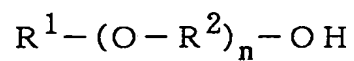
【化9】



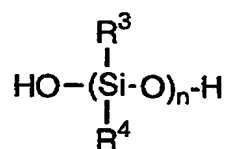
[式中、mおよびnは、1～300の数である。]

【0021】

化合物(II-c-1)は、式：

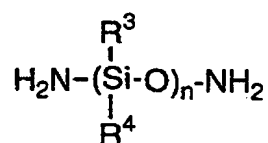


【化10】



または

【化11】



〔式中、 R^1 は水素原子あるいは $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ のアルキル基を表し、後者の場合、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖状あるいは分岐状のアルキレン基を示す。 R^3 、 R^4 は水素原子あるいは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基を表し、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよく、あるいはフッ素変性、ポリエーテル変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・エーテル変性、フェノール変性、カルボキシル変性、メルカプト変性等の変性を含んでいてもよい。 n は1～50の整数を示す。〕

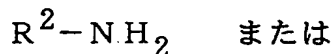
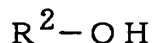
で示される化合物であってよい。好ましい R^1 基、 R^3 基、 R^4 基は CH_3 であり、好ましい R^2 基は C_2H_4 、 C_3H_6 である。

【0022】

化合物(II-c-1)の例は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、末端シラノール基ジメチルシリコーン、末端アミノ変性ジメチルシリコーンである。

【0023】

化合物(II-c-2)はポリオキシアルキレン鎖およびポリシロキサン鎖の両方を有しない。化合物(II-c-2)は、式：



[式中、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基を表わし、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。]

で示される化合物である。好ましい R^2 基および R^3 基は、 C_8H_{17} 、 $C_{18}H_{37}$ 、 C_4H_9 、シクロヘキシルである。

【0024】

化合物(II-c-2)の例は、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアミン、ステアリルアミンである。

【0025】

化合物(II-a)、(II-b)および(II-c-1)あるいは(II-c-2)は、(II-a)がジイソシアネートの時、(II-a) 1モルに対し、(II-b)、(II-c-1)あるいは(II-c-2)を1モル、(II-a)がトリイソシアネートの時、(II-a) 1モルに対し(II-b)を1モル、(II-c-1)あるいは(II-c-2)を2モル反応させる。

【0026】

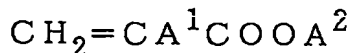
化合物(III)を形成する単量体は、共役二重結合または1つあるいは2つの炭素-炭素二重結合を有し、ガラス転移温度(T_g)が50℃以下の単量体であってよい。

「ガラス転移温度(T_g)が50℃以下の単量体」とは、当該単量体からなる単独重合体のガラス転移温度が50℃以下であることを意味する。 T_g はPerkin Elmer社製のDSC 7型を用いて測定されたものである。

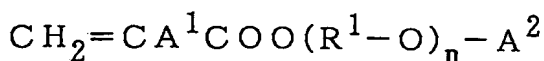
【0027】

化合物(III)を形成する単量体は、ジエン系モノマー、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーあるいはジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーであることが好ましい。

(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



または



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、

A^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ の直鎖状または分岐状のアルキル基、

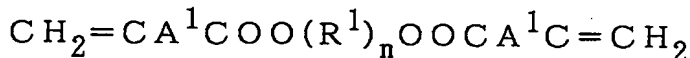
R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、

n は1～30の整数である。]

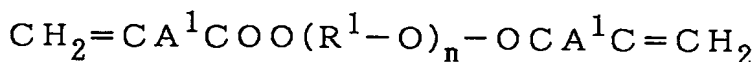
で示される化合物であってよい。

【0028】

ジ(メタ) アクリル酸エステル系モノマーは、一般式：



または



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、

R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖状または分岐状のアルキレン基、

n は1～30の整数である。]

で示される化合物であってよい。

【0029】

50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有するジエン系モノマーの例としては1,3-ブタジエン、クロルプレン、イソプレンが挙げられる。(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としてはラウリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートが挙げられる。ジ(メタ)アクリル酸エステル系モノマーの例としてはポリエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。

【0030】

共重合体(A)の重量平均分子量は2000～1000000であることが好ましい。

共重合体(A)に対して、

構成単位 (I) の量が40～90重量%、より好ましくは50～80重量%、
 構成単位 (II) の量が5～60重量%、より好ましくは10～40重量%、
 構成単位 (III) の量が1～60重量%、より好ましくは1～30重量%
 であることが好ましい。

【0031】

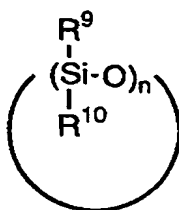
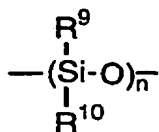
造膜助剤 (B) は、(i) $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル鎖を有するアルコール、グリ
 コールエーテル、ケトン、エーテル、エステル、あるいは(ii) 直鎖状または
 環状シリコンであってよい。

造膜助剤 (B) (i) は、フッ素原子、ヘテロ原子、芳香族環、脂肪族環を含
 む化合物であってよい。

【0032】

造膜助剤 (B) (ii) は、

【化12】



[式中、 R^9 、 R^{10} は水素原子あるいは $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表し、ヘテロ原
 子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよく、あるいはフッ素変性、ポリエー
 テル変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・エーテル変
 性、フェノール変性、カルボキシル変性、メルカプト変性等の変性を含んでい
 もよい。 n は1～50の数を示す。]

で示される化合物であってよい。

【0033】

造膜助剤 (B) としては、溶解度パラメーター (s_p) 値が 6~14、例えば、8~12 の化合物が好適である。溶解度パラメーターは、Small らの方法 (P.A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)) により算出したものである。溶解度パラメーター (δ) は次式に従って計算できる。

$$\delta = d \Sigma G / M$$

[δ : 溶解度パラメーター (s_p) d : 密度 M : 基本分子量
 G : 凝集エネルギー定数]

【0034】

造膜助剤 (B) の例は、例えばエタノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アジピン酸ジ- n -ブチル、ブチルカルビトールアセテート、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサンが挙げられる。なお、 s_p 値が 6 以下であるパーフルオロヘキサン (s_p 値: 5.6) や s_p 値が 14 以上であるメタノール (s_p 値: 14.5) には共重合体 (A) は不溶であり、造膜助剤として適さない。

【0035】

本発明の組成物は、

共重合体 (A) 50~100 重量部、特に 70~90 重量部

造膜助剤 (B) 0~30 重量部、特に 5~20 重量部

からなることが好ましい。

【0036】

共重合体は、溶液重合、乳化重合または懸濁重合によって製造できる。乳化重合が好ましい。

本発明の共重合体は、有機溶媒中での溶液重合によって製造できる。有機溶媒の例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アジピン酸ジブチル、コハク酸ジブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどのアルコール類、パークロル

エチレン、トリクレン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)などのハロゲン化炭化水素、オクタン、石油、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、エチレングリコールである。

【0037】

好ましい有機溶媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどである。

本発明の共重合体は、水性乳濁液中で製造することもできる。単量体を、水、乳化剤、要すれば有機溶媒を用いて乳化重合する。これらの混合物を高圧乳化機等であらかじめ乳化させてから重合してもよい。

乳化剤としては、アニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種界面活性剤を使用することができる。

【0038】

アニオン界面活性剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムN-ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカルボン酸塩(商品名ユニダインDS-101,102(ダイキン工業(株)製))などである。

【0039】

カチオン界面活性剤の例は、ジアルキル($C_{12} \sim C_{22}$)ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルプロピレンジアミ

ン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ビフェニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル($C_{12} \sim C_{22}$)ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコーン系カチオン界面活性剤、疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名:ユニダインDS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

【0040】

ノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコーンオイル(商品名:SH3746、SH3748、SH3749、SH3771(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製))、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加

物(商品名:ユニダインDS-401、DS-403(ダイキン工業(株)製)、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-406(ダイキン工業(株)製)、パーフルオロアルキルオリゴマー(商品名:ユニダインDS-451(ダイキン工業(株)))などである。

【0041】

乳化重合で使用する有機溶媒の例は、溶液重合で使用する有機溶媒と同様のものである。

重合においては、重合を開始するために、重合開始剤、 γ -線のような電離性放射線などを使用する。重合開始剤の例は、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などである。

有機過酸化物の例は、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ベンゾイルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid、ジ-*t*-ブチルパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートである。アゾ化合物の例は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)である。

【0042】

本発明の共重合体は処理剤として使用できる。処理剤は、撥水撥油剤であってよい。処理剤は共重合体および溶媒を含有する。溶媒は、水、アルコール(例えば、アルカノール)、ケトン、エステル、エーテル(例えばグリコールエーテル)またはこれらの混合物であってよい。処理剤の溶媒と重合時の溶媒は異なったものであってよい。処理剤の溶媒と重合時の溶媒が異なるものである場合に、処理剤とする前に、重合溶媒を(蒸発などにより)除去する。

【0043】

処理剤において使用するアルコールとして、炭素数1~4の低級アルカノール、たとえば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール等が挙げられる。これらの低級アルカノールの中ではエタノールおよび2-プロパノールが安全性の点から好ましい。アルカノールの炭素数が5以上では乾燥性が悪いので好ましくない。これらの低級アルカノールは、1種または2種以上を併用して使用することもできる。

【0044】

本発明の処理剤には更に必要により、特公昭62-6163号公報や特公昭63-33797号公報に記載されているようなシミ残り防止剤、紫外線防止剤、界面活性剤、殺菌剤、防虫剤、帯電防止剤、香料等を配合することができる。又、さらに処理布を柔軟にしたり、処理布の帯電を防止したり、撥水撥油性を改良したりする目的で帯電防止剤、アミノプラスト樹脂、アクリルポリマー、天然ワックス、シリコン樹脂等を本発明の効果が阻害されない程度に配合することもさしつかえない。

【0045】

本発明の処理剤、特に撥水撥油剤は、乳化重合法によって調製した水性乳濁液型組成物からなっている。

本発明の撥水撥油剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該撥水撥油剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、被処理物に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の撥水撥油剤に加えて、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における共重合体の濃度は0.05～10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における共重合体の濃度は0.1～5重量%であってよい。

本発明の処理剤はエアゾールとして使用することが好ましい。本発明の処理剤は、原液に噴射剤を加えて容器に充填することにより容易にエアゾール化することが出来る。噴射剤としては、液化石油ガス(LPG)、プロパン、ブタン、ジメチルエーテル、炭酸ガス、窒素ガス等が使用される。必要に応じてHFC-134a、HCFC-141b等の代替フロン等も用いられる。原液と噴射剤の重量比は、99.5/0.5～30/70、好ましくは99/1～50/50である。

【0046】

本発明の撥水撥油剤で処理される物品は繊維製品であることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの

動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。

【0047】

繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の撥水撥油剤で処理され得る被処理物は、繊維製品その他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどを挙げるができる。

【0048】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。部は特記しない限り重量部を表わす。

なお、以下の実施例および比較例中に示す撥水性および撥油性については次の様な尺度で示してある。撥水性はJISL-1092のスプレー法による撥水性No.(下記第1表参照)をもって表わす。撥油性は、下記第2表に示された試験溶液を試料布の上、1滴(径約5mm)置き、30秒間保持するか否かをもって撥油性No.として表してある(AATCC TM118-1992)。なお、撥水性No.に「+」印を付したものは性能がわずかに良好なもの、「-」印を付したものは性能がわずかに劣るものを示している。

【0049】

【表1】

撥水性No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

【0050】

【表2】

撥油性	試験溶液	表面張力 dyne/cm 25℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.3
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン 35 / ヌジョール 65 混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	

【0051】

ウレタン結合を有する単量体 (I) あるいは (II) の製造を製造例 1～3 に示す。

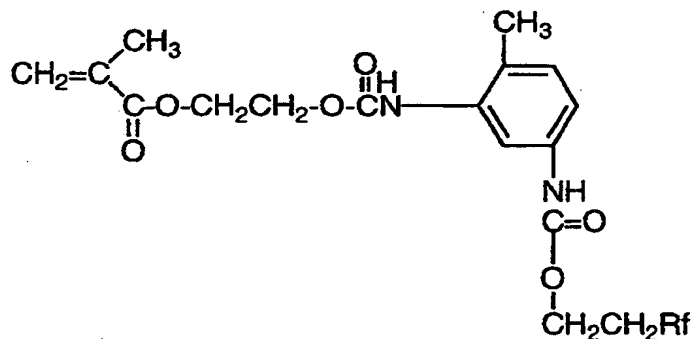
製造例 1 (生成物 U 1 の製造)

攪拌器と温度計と還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコで、2,4-トリレンジイソシアネート 34.8g をメチルイソブチルケトン (MIBK) 34.8g に溶解し、窒素パージ、攪拌をしながら 80℃ とする。80℃ となった時、ジブチルスズラウレート 2 滴を加えると同時に、パーフルオロアルキルエチルアルコール (パーフルオロアルキル基は $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ (n の平均値は 3.5) である。) 260g の滴下を始め、2 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 260g を 2 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに 80℃ のまま 2 時間攪拌を続けた。その後、減圧で MIBK を留去し、淡黄色透明の粘性液体 86.8g が得られた。IR により $-\text{NCO}$ 基が完全に消失していることを確認し、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により $-\text{OH}$ の消失、ウレタン結合の生成および 2 重結合の存在の確認を行った。この生成物を U 1 とする。

【0052】

生成物U1の化学式は次のとおりであると考えられる：

【化13】



(Rfはパーフルオロアルキル基である。)

【0053】

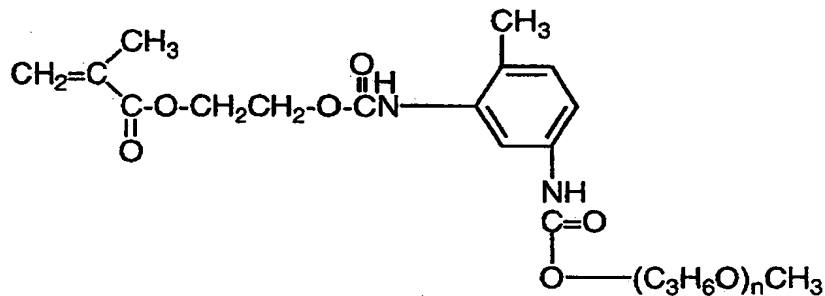
製造例2 (生成物U2の製造)

パーフルオロエチルアルコールをジプロピレングリコールモノメチルエーテルに替えて滴下した以外は製造例1と同様に反応した。この生成物をU2とする。

【0054】

生成物U2の化学式は次のとおりであると考えられる：

【化14】



(nの平均値は3である)

【0055】

製造例3 (生成物U3の製造)

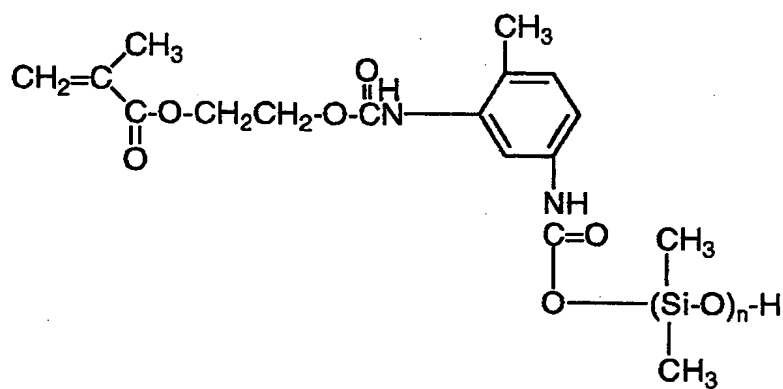
パーフルオロエチルアルコールを末端シラノール基含有ポリジメチルシロキサ

ンに替えて滴下した以外は製造例1と同様に反応した。この生成物をU3とする

【0056】

生成物U3の化学式は次のとおりであると考えられる：

【化15】



(nの平均値は10である)

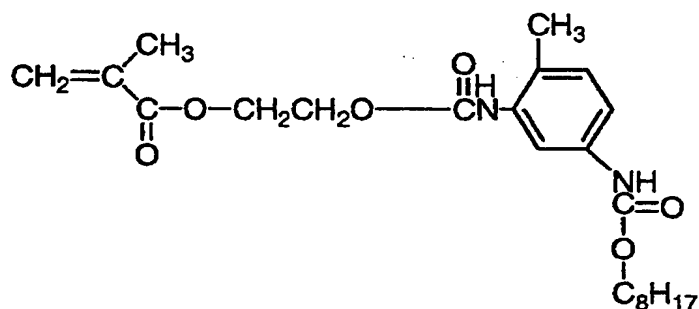
【0057】

以下に示す製造例において、表3に示す単量体を使用した。

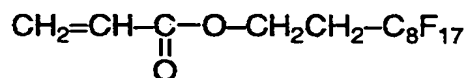
【0058】

【表3】

単量体 a



単量体 b



【0059】

製造例4

製造例1で合成したU1（含フッ素ウレタン結合含有単量体）35gおよび表3に示す単量体a（ウレタン結合含有単量体）10g、イソプレン5g、ラウリルメルカプタン1g、α-オレフィンスルホン酸ナトリウム1.5g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル3.5g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル10g、イオン交換水114gを加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム0.3gを添加し、重合を開始した。重合開始10時間後、U1が99%反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度20%のエマルションを得た。

【0060】

製造例 5

表 3 に示す単量体 b (含フッ素アクリレート) 35 g および製造例 2 で合成した U 2 (ウレタン結合含有単量体) 10 g、イソプレン 5 g、ラウリルメルカプタン 1 g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム 1.5 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3.5 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 g、イオン交換水 114 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム 0.3 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、単量体 b が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度 20% のエマルションを得た。

【0061】

製造例 6

製造例 5 で単量体 U 2 の代わりに単量体 U 3 (ウレタン結合含有単量体) を用いて製造例 5 の通りエマルション重合を行い、固形分濃度 20% のエマルションを得た。

【0062】

比較製造例 1

表 3 に示す単量体 b (含フッ素アクリレート) 35 g および表 3 に示す単量体 a (ウレタン結合含有単量体) 15 g、ラウリルメルカプタン 1 g、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム 1.5 g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3.5 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 10 g、イオン交換水 114 g を加えて高圧ホモジナイザーで予備乳化させた。この乳化液を攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに移し、60℃で窒素パージを十分行った後、過硫酸アンモニウム 0.3 g を添加し、重合を開始した。重合開始 10 時間後、単量体 b が 99% 反応したことをガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度 20% のエマルションを得た。

【0063】

製造例 4～6 で得た撥水撥油剤組成を表 4 に示す。

【0064】

【表4】

表4

製造例 No.	A		B	C	D	共重合体の 重量比率 A/B/C	対ポリマーの 重量比率 (A/B/C)/D
	構成単位 (Ⅰ)	構成単位 (Ⅱ)	構成単位 (Ⅲ)	造膜助剤 (B)			
4	U 1	a	インブレン	ジプロピレン	70/20/10	100/10	
5	b	U 2					
6	b	U 3					モノメチルエーテル
比較製造 例 1	b	a	なし	70/30/0	100/10		

【0065】

実施例1

製造例4～6で得た撥水撥油剤を水で固形分3%に希釈し、綿ブロード白布、ポリエステル／綿混紡ブロード白布、ポリエステルトロピカル白布、ナイロンタフタ白布に100g/m²となるようにこの液を均一にスプレーした。スプレー

はハンドスプレーを使用した。その後、室温で24時間乾燥した。この処理生地について撥水撥油試験を行った。試験結果を表5に示す。

【0066】

【表5】

表5

製造例No.	撥水性				撥油性			
	綿ブロード 白布	ポリエステル/ ブロード白布	ポリエステル トロピカル白布	ナイロン タフタ白布	綿ブロード 白布	ポリエステル/ ブロード白布	ポリエステル トロピカル白布	ナイロン タフタ白布
4	70 ⁺	80 ⁻	80 ⁻	70 ⁺	4	4	4	4
5	80 ⁻	80	80 ⁺	80 ⁻	4	4	4	4
6	80 ⁻	80 ⁺	80 ⁺	80 ⁻	4	4	4	4
比較 製造例1	0	0	0	0	1	1	1	1

【0067】

【発明の効果】

本発明の組成物は、低T_g成分を有するため、低温加工性、平滑な造膜性に優れている。低T_g成分は少量の熱量での造膜性を向上させると考えられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温での造膜性に優れ、良好な撥水撥油性を与える組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (I) フルオロアルキル基を有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位、(II) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を2つ以上有し、かつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位、(III) 50℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する単量体から誘導された構成単位、
を有する共重合体、

(B) 必要により存在する造膜助剤
からなる組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002853
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100062144
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 青山 葆
【選任した代理人】
【識別番号】 100083356
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】 柴田 康夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)